

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-145168

(43)Date of publication of application : 19.05.1992

(51)Int.Cl.

C09C 1/40

(21)Application number : 02-246314

(71)Applicant : MERCK JAPAN KK

(22)Date of filing : 18.09.1990

(72)Inventor : NOGUCHI TAMIO  
SUGAWARA ATSUSHI**(54) BLACK PIGMENT HAVING INTERFERENCE COLOR AND PRODUCTION THEREOF****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the subject pigment suitable for a colorant by adding an aqueous solution containing iron ions to an aqueous suspension of lamellar mica particles, further adding an aqueous solution of an alkali metal hydroxide or carbonate and coating the mica particles with black iron oxide.

**CONSTITUTION:** An aqueous suspension of lamellar mica particles is stirred with heating in advance. On the other hand, urea and an oxidizing agent capable of oxidizing a ferrous salt are dissolved in an iron ion-containing aqueous solution having the (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) ratio adjusted to (0.01-0.4) and the resultant solution is then added to the above-mentioned suspension. An aqueous solution of an alkali metal hydroxide or a alkali metal carbonate, e.g. sodium hydroxide is further added thereto to coat the surface of the lamellar mica particles with black iron oxide. The resultant coated lamellar mica particles are then filtrated, water washed and subsequently heat treated at room temperature or  $\leq 200^{\circ}$  C in an atmosphere of oxygen or air, thus obtaining the objective pigment.

Publication number: JP4145168 (A)  
Publication date: 1992-05-19  
Inventor(s): NOGUCHI TAMIO; SUGAWARA ATSUSHI  
Applicant(s): MERUKU JAPAN KK

Page 5, Upper left column Line 8-20 to Upper right column first Line

Example 9

A solution was prepared by dissolving 462 g of urea, 8.2 g of nitric acid, 302 g of nitrate sulfate (1:1), 2.15 g of hydrogen peroxide and 11.8 g of potassium nitrate to 370 ml of water and heated to 60 to 70°C. A suspension was prepared by suspending 70 g of white mica having a diameter of 10 to 60  $\mu\text{m}$  to 500 ml of water and heated to 98°C. Under nitrogen gas atmosphere, the solution was dropped for two hours with stirring into the suspension. After dropping, subsequently it was stirred for two hours. Then, 245 g of 30% by weight potassium carbonate aqueous solution was dropped for three hours with stirring into mixture. The resulting was filtered, and washed with water for removing salt. After that, heat treatment was carried out for 120°C and 12 hours in the air, and black pigment having interference color of bluish-purple was produced.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-145168

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 C 1/40

識別記号

PBB

庁内整理番号

6904-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 干渉色を有する黒色顔料およびその製造法

⑯ 特 願 平2-246314

⑰ 出 願 平2(1990)9月18日

⑱ 発 明 者 野 口 民 生 福島県いわき市常磐上湯長谷町湯台堂135番地の77

⑲ 発 明 者 菅 原 淳 福島県いわき市小名浜寺廻町15番地5号 メゾン吉田B  
201号

⑳ 出 願 人 メルク・ジャパン株式 東京都目黒区下目黒1丁目8番1号 アルゴタワー  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 南 孝 夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

干渉色を有する黒色顔料およびその製造  
法

2. 特許請求の範囲

(1) 化学組成が式  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{FeO})_y$  (式中、 $x$ と  
 $y$ はその $x$ と $y$ の比が 1.5~5.0 対1となる  
数値である) で表わされる黒色酸化鉄で薄片  
状雲母粒子の表面が被覆されていることを特  
徴とする干渉色を有する黒色顔料。

(2) 薄片状雲母粒子の水懸濁液をあらかじめ加  
熱攪拌し、別に  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の比が 0.01~0.4  
になるように調整した鉄イオン含有水溶液に  
尿素と第一鉄塩を酸化しうる酸化剤とを溶解  
し、この溶液を前記懸濁液に加え、次いでア  
ルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩の水溶  
液を加えて、薄片状雲母粒子の表面に黒色酸  
化鉄を被覆させた後、この被覆された薄片状  
雲母を分別し、水洗し、さらに酸素雰囲気中  
もしくは空気中で、室温ないし 200℃以下の

温度で加熱処理することを特徴とする請求項

(1) 記載の新規な干渉色を有する黒色顔料の  
製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、薄片状雲母粒子の表面を黒色酸化  
鉄で被覆した新規な干渉色を有する黒色顔料お  
よびその製造法にかかるとあり、化粧料、  
プラスチックあるいはペイントなどの着色剤と  
して優れた特性をもつ黒色顔料を提供するもの  
である。

〔背景技術〕

従来、雲母薄片粒子の表面を酸化鉄で被覆し  
た真珠顔料は、化粧品、プラスチック、インキ  
またはペイントの着色剤として広い分野で用い  
られている(特開昭49-128027)。また最近、  
緻密な酸化鉄の薄層を雲母粒子上に形成するこ  
とにより得られた干渉色を有する酸化鉄被覆雲  
母顔料が開発されている(特開昭62-285956)。  
しかしながら、上記の如き従来の酸化鉄被覆

雲母真珠顔料の中で黒色酸化鉄で被覆した雲母顔料は、110℃以下の温度で色相が変化するという欠点があり、満足すべき耐熱性を有していないものである。たとえば、この顔料を化粧料に使用した場合、固形パラフィンや各種化粧料オイルと混練する際の熱により色相がしばしば変化し、均一な特性をもつ化粧料が得られないという問題点が存在した。

#### [発明の開示]

本発明者らは、黒色酸化鉄被覆雲母真珠顔料の耐熱性に乏しい原因が黒色酸化鉄の表面に混在している二価の鉄の酸化にある点に着目し、耐熱性に優れた黒色顔料を開発するため鋭意研究を重ねた結果、化学組成が式  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{FeO})_y$  で表わされる黒色酸化鉄の  $x$  対  $y$  の比を大きくし、かつ被覆黒色酸化鉄粒子の比表面積が小さい黒色酸化鉄で被覆された顔料は、耐熱性に優れただけでなく、彩度のよい種々の干渉色を発現するほか、そのあるものは従来の顔料では得られなかった色相の干渉色を有する黒色顔料が

得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づくものである。

すなわち、本発明は、化学組成が式  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{FeO})_y$  (式中の  $x$ 、 $y$  は、その  $x$  と  $y$  の比が 1.5~5.0 対 1 である) で表わされる黒色酸化鉄で薄片状雲母粒子の表面が被覆された干渉色を有する黒色顔料、を提供するものであり、そして、薄片状雲母粒子の水懸濁液をあらかじめ加熱攪拌し、別に  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の比が 0.01~0.4 になるように調整した鉄イオン含有水溶液に尿素と第一鉄塩を酸化しうる酸化剤とを溶解し、これを前記懸濁液に加え、次いでこれにアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩の水溶液を加えて、薄片状雲母粒子の表面に黒色酸化鉄を被覆させた後、この被覆された薄片状雲母を分別し、水洗し、さらにこれを、酸素雰囲気もしくは空気中で、室温ないし 200℃以下の温度で加熱処理することによって、前記干渉色を有する黒色顔料を製造する方法を提供するのである。

つぎに、本発明について詳細に述べる。まず、本発明に係る前記の製造方法について説明する。2~150 $\mu\text{m}$  の薄片状雲母粒子を水に懸濁させて調整した懸濁液を 80℃以上に加熱攪拌し、別に  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の比が 0.01~0.4 になるように三価と二価の鉄塩とを水に溶解し、この鉄イオン含有水溶液に鉄イオンの全量に対して 1~10 当量の尿素と、二価の鉄イオンに対し硝酸イオンが 0.05~1.0 当量になるように硝酸もしくは硝酸塩を溶解して得た鉄イオン含有水溶液を、前記攪拌下の懸濁液にゆっくり加える。この鉄イオン含有水溶液の全量を加えた後、アルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩の水溶液を徐々に加えて pH を 7.5~11.0 とする。生成した固形生成物を分別し、水洗した後、室温もしくは 200℃以下の温度で酸素を含む雰囲気下、もしくは空気中で加熱処理することによって本発明に係る干渉色を有する黒色顔料が得られる。

こうして得た本発明に係る黒色顔料は、彩度が高く、また、黒色酸化鉄の被覆量をかえるこ

とによって、また一定の被覆量であっても加熱処理温度をかえることにより、金色から赤紫色を経て緑色に至る種々の干渉色を発現する。

黒色酸化鉄の被覆量と干渉色および加熱処理温度と干渉色の関係を表わす実例を表 1 および表 2 に示す。

表 1：雲母粒子上の黒色酸化鉄被覆量と干渉色の関係

干渉色	1 ml 当たりの黒色酸化鉄の量 (Feとして)
金	約 128
赤	約 199
赤 紫	約 225
青 紫	約 265
緑	約 396

○ 加熱処理温度 110℃

表2: 加熱処理温度と干渉色の関係

加熱処理温度	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	干渉色
室温	5.55	帯黒赤紫色
80℃	6.15	赤紫色
110℃	—	青紫色
140℃	7.73	青色
160℃	—	青緑色

○雲母上の黒色酸化鉄被覆量

Feとして 約 265mg/m<sup>2</sup>

上記の方法で得られた黒色酸化鉄被覆雲母に含まれる三価の鉄イオンと二価の鉄イオンとの量比を<sup>57</sup>Fe-メスbauer分光法(透過法)およびイオンクロマトグラフィーを用いて確認したところ空气中で熱処理したものは $Fe^{3+}$ が増加していることが確認され、その結果干渉色が現われるものと考察される。また上記の黒色酸化鉄被覆雲母の熱安定性や黒色酸化鉄の粒子径

炭酸塩とから生成する黄色の酸化鉄水化物が生成し、所望の黒色顔料にならず黄色顔料となってしまう。この場合の三価の鉄イオンの含有比率の上限は0.4であった。

また、加熱処理後の黒色酸化鉄被覆雲母に被覆された黒色酸化鉄の化学組成を

$(Fe_2O_3)_x(FeO)_y$ で表わした場合、 $x$ と $y$ との比が1.5対1よりも低い場合には本発明に係る干渉色を有する黒色顔料は得られずまた、 $x$ と $y$ の比が5.0対1よりも大きい場合には、所望の黒色顔料が得られないことが認められた。

本発明に係る黒色顔料の製造に用いる薄片状雲母粒子の例としては、粒径2~150 $\mu$ mの白雲母、金雲母、合成雲母の各粒子などがあげられ、好ましい例は、白雲母粒子である。前記の三価の鉄塩の例としては、硫酸第二鉄、硫酸第二鉄アンモニウム、硝酸第二鉄および塩化第二鉄などの無機塩、あるいは有機酸基やアルコキシ基を有する第二鉄の有機錯塩も用いることができる。好ましい例は硝酸第二鉄および塩化第

二鉄である。前記の二価の鉄塩の例としては、三価の鉄と同様の無機および有機の相当する塩を用いることができる。好ましい例は、硫酸第一鉄および硫酸第一鉄アンモニウムである。第一鉄塩を酸化し得る酸化剤の例としては、硝酸、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムおよび硝酸アンモニウムなどの硝酸イオンを含む化合物があげられる。また塩基性物質の例としては、尿素もしくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムやアルカリ金属の炭酸塩などがあげられる。

図面は、本発明に係る黒色顔料の電子顕微鏡写真であり、第1図は実施例1により得られる生成物、第2図は、比較例2による生成物のものである。この電子顕微鏡写真から明らかなように、本発明にかかる黒色顔料は、比較例(従来例)の顔料に比べて粒子径が明らかに大きくなっていることが判る。

なお、前記鉄イオン含有水溶液中の三価の鉄イオンと二価の鉄イオンとの比( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ )が0.01以下の場合では、黒色酸化鉄の生成はみられるが雲母粒子の表面に黒色酸化鉄の干渉膜の生成が認められず、本発明に係る干渉色を有する黒色顔料を得ることはできない。

また、前記の鉄イオン含有水溶液中の三価の鉄イオンの含有比率を多くした場合には、三価の鉄イオンとアルカリ金属の水酸化物もしくは

以下に、本発明の実施例および実用例を比較例と共に掲げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例により限定されるものでないことは当然である。

実施例1

直径10~60 $\mu$ mの白雲母70gを水500mlに懸濁させ98℃に加温した懸濁液に対し、窒素ガス雰囲気下、水370mlに尿素462g、硝酸(1:1)8.2g、硫酸第一鉄293gおよび硝酸第二

鉄16gを加え、60～70℃に加温して溶解させた溶液を攪拌しながら2時間で滴下する。滴下終了後、さらに2時間攪拌する。ついで30重量パーセントの炭酸カリウム水溶液 245gを3時間を要して攪拌の下で滴下する。得られた生成物を分別し、水洗して塩を除去した後空気中において120℃の温度で、12時間加熱処理することによって、青紫色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

#### 実施例2

実施例1において、炭酸カリウム水溶液を攪拌、滴下後に得られた生成物を、空気中において140℃の温度で12時間加熱処理することにより青色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

#### 実施例3

実施例1において、炭酸カリウム水溶液を攪拌、滴下後に、得られた生成物を、空気中において160℃の温度で12時間加熱処理することにより、青緑色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

#### 実施例4

終了後、さらに2時間攪拌する。ついで30重量パーセントの炭酸カリウム水溶液 245gを3時間を要し攪拌の下で滴下する。得られた生成物を分別し、水洗して塩を除去した後、空気中において120℃で12時間加熱処理することによって青色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

#### 実施例6

直径10～60μmの白雲母粒子70gを水500mlに懸濁させ98℃に加温した懸濁液に対し、窒素ガス雰囲気下、水185mlに尿素 231g、硝酸(1:1) 4g、硫酸第一鉄 146gおよび硝酸第二鉄8gを加え、60～70℃に加温して溶解させた溶液を、攪拌しながら2時間で滴下する。滴下終了後、さらに2時間攪拌する。ついで30重量パーセントの炭酸カリウム水溶液 122gを3時間を要して攪拌の下で滴下する。得られた生成物を分別し、水洗して塩を除去した後、空気中において120℃で12時間加熱処理することによって、金色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

直径10～60μmの白雲母粒子70gを水500mlに懸濁させ98℃に加温した懸濁液に対し、窒素ガス雰囲気下、水370mlに尿素 462g、硝酸(1:1) 8.2g、硫酸第一鉄 277gおよび硝酸第二鉄38gを加え、60～70℃に加温して溶解させた溶液を攪拌しながら2時間で滴下する。滴下終了後、さらに2時間攪拌する。ついで30重量パーセントの炭酸カリウム水溶液 245gを3時間を要して攪拌の下で滴下する。得られた生成物を分別し水洗して塩を除去した後、空気中において120℃で12時間加熱処理することによって、赤紫色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

#### 実施例5

直径10～60μmの白雲母粒子70gを水500mlに懸濁させ98℃に加温した懸濁液に対し、窒素ガス雰囲気下、水370mlに尿素 462g、硝酸(1:1) 8.2g、硫酸第一鉄 297gおよび硝酸第二鉄8gを加え、60～70℃に加温して溶解させた溶液を攪拌しながら2時間を要して滴下する。滴下

#### 実施例7

直径10～60μmの白雲母粒子70gを水500mlに懸濁させ98℃に加温した懸濁液に対し、窒素ガス雰囲気下、水555mlに尿素 692g、硝酸(1:1) 12.3g、硫酸第一鉄 439gおよび硝酸第二鉄24gを加え、60～70℃に加温して溶解させた溶液を、攪拌しながら2時間で滴下する。滴下終了後、さらに2時間攪拌する。ついで30重量パーセントの炭酸カリウム水溶液 368gを3時間を要して攪拌の下で滴下する。得られた生成物を分別し、水洗して塩を除去した後、空気中で120℃で12時間加熱処理することによって、緑色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

#### 実施例8

直径10～60μmの白雲母粒子70gを水500mlに懸濁させ98℃に加温した懸濁液に対し、窒素ガス雰囲気下、水370mlに尿素 462g、硝酸(1:1) 8.2g、硫酸第一鉄 292.6g、塩化第二鉄6水和物10gおよび硝酸カリウム11.8gを加え60～70℃に加温して溶解させた溶液を、

攪拌しながら2時間で滴下する。滴下終了後、さらに2時間攪拌する。ついで30重量パーセントの炭酸カリウム水溶液 245gを3時間を要して攪拌の下で滴下する。得られた生成物を尹別し、水洗して塩を除去した後、空気中において120℃で12時間加熱処理することによって、赤紫色の干渉色を有する黒色顔料を得た。

#### 実施例9

直径10~60 $\mu$ mの白雲母粒子70gを水500mlに懸濁させ98℃に加熱した懸濁液に対し、窒素ガス雰囲気下、水370mlに尿素 462g、硝酸(1:1) 8.2g、硫酸第一鉄 302g、過酸化水素2.15gおよび硝酸カリウム11.8gを加え60~70℃に加熱して溶解させた溶液を攪拌しながら2時間で滴下する。滴下終了後、さらに2時間攪拌する。ついで30重量パーセントの炭酸カリウム水溶液 245gを3時間を要して攪拌の下で滴下する。得られた生成物を尹別し、水洗して塩を除去した後、空気中において120℃で12時間加熱処理することによって、青紫色の干渉

色を有する黒色顔料を得た。

#### 比較例1

特公平1-60511号公報記載の実施例8に従って行った事例を示す。

硫酸第一鉄 178g、硫酸マグネシウム40g、硝酸カリウム32g、および尿素 300gを水900mlに溶解した溶液に直径約1~10ミクロンの白雲母粒子80gを懸濁させ、この懸濁液を95℃以上98℃以下の温度で4時間加熱した。生成物を尹別し、水洗した後、98℃~105℃で10時間乾燥した。このようにして得られた顔料は、雲母薄片上に粒子径0.05~0.3 $\mu$ mの黒色酸化鉄が散在的に附着したものであり、透明性、分散性ともにすぐれた黒色顔料であったが、雲母薄片上に黒色酸化鉄の被膜が形成されていないために、干渉色を有するものでなかった。

#### 比較例2

特開昭62-285956号公報記載の例1に従って行った事例を示す。

濃硫酸50mlで酸性にした水2000ml中のFeSO<sub>4</sub>

・7H<sub>2</sub>O 600gの溶液および水2000ml中のKNO<sub>3</sub> 150gの溶液を水2500ml中の5~50 $\mu$ m径のカリ雲母(potash mica)粒子100gの懸濁液中に、80℃およびpH8で1時間の間に、激しく攪拌しながら同時的に計量添加する。pHは15%濃度の水酸化ナトリウム溶液の添加により一定に保持する。生成した青~黒色光沢およびマグネタイト被覆を有する顔料を尹別し、洗浄し、次いで100℃で3時間乾燥させる。この方法により得られたものは雲母粒子表面に0.1 $\mu$ m以下の黒色酸化鉄が被覆され、100℃~150℃の温度で褐色に変化した。

#### 比較例3

特開昭49-128027号公報記載の実施例3.aに従って行った事例を示す。

直径10~40ミクロンおよび平均厚さ0.5ミクロン(比表面積3.5ml/g)の白雲母粒子15kgを完全脱塩水600lに懸濁させる。この懸濁液を攪拌しながら75℃に加熱し、10%NaOH水溶液を加えてpHを9.5に調節する。さらにKNO<sub>3</sub> 7.5

kgを加え、つづいてFeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 90kgおよび濃硫酸900mlを水300lに溶解した溶液125lを同時に窒素ガスを導入しながら徐々に加える。pH値は10%NaOH水溶液で調節して9.5に保つ。沈澱する磁鉄鉱(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)は小結晶形で定量的に雲母粒子上に層を形成し、次第に雲母粒子が黒色に変化する。反応温度は75℃に保たれる。反応混合物をしばらく静置した後、尹別し、水洗し、130℃で乾燥させて鉄含有顔料を得る。このようにして得られた鉄含有顔料は、黒褐色のものであり、また、干渉色を有しないものであった。

次に前記実施例1により得た黒色顔料を用いた実用例を示す。

#### 実用例

下記の処方によりケーキ型アイシャドーを作製する。

実施例1により得られた顔料	50.0%
タルク	24.0%
カオリン	10.0%

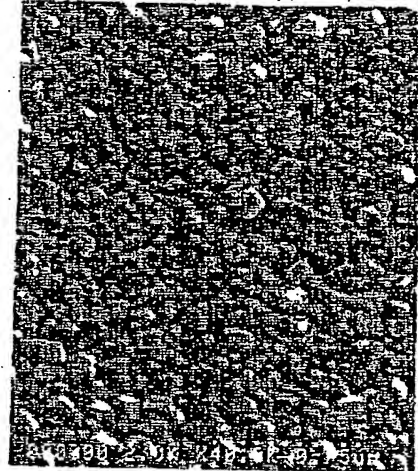
ステアリン酸亜鉛	5.0%
ラウリル酸亜鉛	3.0%
ミリスチン酸ヘキサデシル	5.5%
イソプロピルラノレート	2.5%
防 腐 剤	適 量

このケーキ型アイシャドーは光沢、彩度共に優れた青紫色の干渉色を有する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1において得られた黒色顔料の粒子構造を表わす図面に代る電子顕微鏡写真であり、第2図は、比較例2により得られた黒色顔料の粒子構造を表わす図面に代る電子顕微鏡写真である。

第 1 図



特許出願人   メルク・ジャパン株式会社  
 代 理 人   弁理士 南   幸 夫  
 代 理 人   弁理士 川 上 宣 男

第 2 図

